

09/856335

PCT/EP 99/09140

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO - Munich

EP 99/9140

2/6
12 Jan. 2000

EJU

**Bescheinigung**

REC'D	12 JAN 2000
WIPO	PCT

Die Joma Chemicals AS in Limingen/Norwegen hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Werkstoff und Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleissfesten Schicht durch thermisches Spritzen“

am 15. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht und erklärt, dass sie dafür die Innere Priorität der Anmeldung in der Bundesrepublik Deutschland vom 25. November 1998, Aktenzeichen 198 54 512.6, in Anspruch nimmt.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 23 C 4/04 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 21. Dezember 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 57 737.0

Zulassungsnummer

HIEBSCH PEEGE BEHRMANN
PATENTANWÄLTE
EUROPEAN PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS

Antrag auf Erteilung eines Patents

**Unser Zeichen: I255DE2
H/mü**

(31) Prioritätsnummer / Priority Application Number: 19854512.6

(32) Prioritätstag / Priority Date: 25.11.1998

(33) Prioritätsland / Priority Country: DE

(54) Titel / Title:

**Werkstoff und Verfahren zum Herstellen einer
korrosions- und verschleißfesten Schicht durch
thermisches Spritzen.**

(71) Anmelder/in / Applicant:

Joma Chemicals AS

**7894 Limingen
Norwegen**

(72) Erfinder / Inventor:

**Prof. Dr. techn. Erich Lugscheider
Steppenbergallee 201
52074 Aachen
Deutschland**

(74) Vertreter / Agent:

**Dipl.-Ing. Gerhard F. Hiebsch
Dipl.-Ing. Dr. oec. Niels Behrmann M.B.A. (NY)
Heinrich-Weber-Platz 1
78224 Singen**

Werkstoff und Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleiß-
festen Schicht durch thermisches Spritzen

Die Erfindung betrifft einen Werkstoff und ein Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht auf einem Substrat durch thermisches Spritzen.

Korrosions- und Verschleißschutzschichten werden üblicherweise aus Pulvergemischen verschiedener Art auf zu schützende Oberflächen in der Fabrikation oder zum Unterhalt aufgebracht. Dazu werden in der Hauptsache thermische Spritzverfahren oder Aufdampfverfahren wie CVD (chemical vapor deposition) oder PVD (plasma vapor deposition) eingesetzt. Mit den CVD- und PVD-Verfahren können dünne Korrosions- und Verschleißschutzschichten auf Oxid- oder Hartstoffbasis, besonders in der Massenproduktion, aufgebracht werden. Zudem werden elektrochemische oder galvanische Verfahren eingesetzt.

Mittels des thermischen Spritzens werden in der Hauptsache Schichten einer Schichtdicke von mehr als 0,1 mm geschaffen. Bei den durch thermisches Spritzen hergestellten korrosions- und verschleißfesten Schichten handelt es sich zumeist um metallische oder oxidische Schichten, in die zur Verbesserung Hartstoffe eingelagert werden.

Eines der größten Probleme bei den thermischen Spritzverfahren ist das Herstellen von Schichten konstanter Eigenschaften und Qualität. Aus diesem Grunde konnten die thermischen Spritzverfahren an Substraten oder Teilen mit hohen Qualitätsansprüchen in der Serienproduktion nur begrenzt Anwendung finden.

Versuche mit Auswahl des Werkstoffes bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung oder seiner Form -- etwa zum einen des Drahtdurchmessers eines Fülldrahtes oder zum anderen der Korngrößenverteilung und der Kornform des Spritzpulvers -- führten zu keiner ausreichenden Qualitätssteige-

rung. Auch Änderungen an den Spritzanlagen verhalfen nicht zu einer besseren Qualität.

Es fanden Versuche statt, Verschleiß- und Korrosionsschutz durch thermisch aufgespritzte Schichten aus Eisenoxid bzw. Magnetit zu schaffen. Bei allen Versuchen dieser Art zeigte sich, dass die Qualität der jeweiligen Schicht in Hinblick auf den Schichtaufbau nur unter großem Aufwand einigermaßen gesichert zu werden vermochte.

In Kenntnis dieser Gegebenheiten hat sich der Erfinder das Ziel gesetzt, das Herstellen einer konstanten verschleiß- und korrosionsfesten Oberflächenbeschichtung auf Oxidbasis auf dem Wege des thermischen Spritzens zu verbessern.

Zur Lösung dieser Aufgabe führen die Lehren der unabhängigen Patentansprüche; die Unteransprüche geben günstige Weiterbildungen an. Zudem fallen in den Rahmen der Erfindung alle Kombinationen aus zumindest zwei der in der Beschreibung, der Zeichnung und/oder den Ansprüchen offenbarten Merkmale.

Erfindungsgemäß weist der Schichtwerkstoff zum Herstellen der korrosions- und verschleißfesten Schicht zumindest 20 Gew.-% -- vorzugsweise mehr als 30 Gew.-% -- Magnetiteisenstein (Fe_3O_4 , auch mit Zusätzen von Fe_2O_3) auf; es kann sich um reines Magnetit (Fe_3O_4) handeln oder um einen Werkstoff aus Magnetit und wenigstens einem weiteren metallischen Werkstoff, gegebenenfalls auch um Magnetit und zumindest eine intermetallische Verbindung.

Zudem hat sich ein Werkstoff mit einem Zusatz aus Karbid/en oder Nitrid/en oder Silizid/en oder Borid/en oder Oxid/en als günstig erwiesen oder ein Werkstoff, dessen Zusätze Mischungen aus Metallen, intermetallischen Verbindungen, Karbiden, Nitriden, Siliziden, Boriden und/oder Oxiden sind.

Die Zusätze von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, zum Magneteisenstein können etwa Cr, CrNi oder ferritische Stähle sein.

Bei den Hartstoffen haben sich die Karbide, Nitride, Silizide, Boride und Oxide als Zusätze bewährt. Bei den Karbiden eignen sich die Karbidbildner wie Wolfram, Chrom Molybdän, Niob, Tantal, Titan, Vanadium od.dgl.. Der Zusatz der Karbide sollte auf höchstens 30 Gew.-% -- vorzugsweise 20 Gew.-% -- begrenzt werden. Bei den Boriden und Nitriden als Zusätze in dieser Höhe werden Verbesserungen der Eigenschaften festgestellt. Oxidische Zusätze von Chromoxid (Cr_2O_3) in einer Größenordnung von 1 bis 40 Gew.-% -- vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% -- zeigen ebenfalls gute Resultate.

Um eine hohe Qualität zu erreichen, müssen die pulverförmigen Spritzwerkstoffe eine Korngröße von 0,05 bis 150 μm -- vorzugsweise 0,1 bis 120 μm -- besitzen. Bei den Gemischen von verschiedenen pulverförmigen Werkstoffen empfiehlt es sich, zur Vermeidung einer Entmischung und zur Verbesserung des Fließverhaltens diese zu agglomerieren oder sprühzutrocknen.

Beim Einsatz drahtförmiger Spritzwerkstoffe mit hohem Magnetitanteil kann im Rahmen der Erfindung aus einem metallischen Mantel und Magnetitpulver ein Fülldraht hergestellt werden.

Zum Aufbringen der Verschleiß- und/oder Korrosionsschicht sind erfindungsgemäß alle thermischen Spritzverfahren wie das autogene Flammsspritzen, das Hochgeschwindigkeits-Flammsspritzen (HVOF Spritzen), das Plasmaspritzen unter Luft (APS), das Shroud-Plasmaspritzen (SPS), das Vakuum-spritzen (LPPS), das Hochleistungs-Plasmaspritzen (HPPS), das autogene Drahtspritzen oder Lichtbogen-Drahtspritzen einsetzbar.

Die Online-Kontrolle und Steuerung erfolgt mit einer Kombination von verschiedenen Verfahren, die es erlauben, die Temperatur des Partikels bzw. den Aufschmelzgrad, die Partikelgröße, die Geschwindigkeit, das Auftreffen desselben auf das Substrat sowie die Erwärmung der Schicht und des Substrats während des Spritzvorgangs zu messen. Die Messsignale werden dann dem Computer einer Steueranlage für die Spritzanlage zugeleitet und die Flammenparameter sowie die Leistung den Werten angepasst.

Vom Erfinder wurde also festgestellt, dass es möglich ist, eine den oben erwähnten Anforderungen gerecht werdende Beschichtung zu schaffen, wenn als Werkstoff ein Oxid auf Eisenbasis verwendet wird, dem man -- in Abhängigkeit von dem zu lösenden Korrosions- oder Verschleißproblem -- Metalle, Hartstoffe oder intermetallische Verbindungen zusetzt. Der Werkstoff muss nach einem bestimmten Herstellungsverfahren erzeugt werden; erfindungsgemäß wird ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulverkorn mit guten Fließeigenschaften vorgeschlagen sowie ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch mittels eines Agglomerationsverfahrens hergestelltes entmischungssicheres Pulverkorn.

Die Spritzanlage wird mit einem Online-Kontroll- bzw. Steuersystem zur Überwachung ausgerüstet, um Schichten mit einer hohen Qualität und gleichbleibenden Eigenschaften durch Aufspritzen herstellen zu können.

Dazu hat sich eine Online-Kontrolle und Steuerung mittels einer auf den Spritzstrahl gerichteten ITG-Kamera, einen LDA-Detektor mit LDA-Laser sowie einen HSP-Kopf als günstig erwiesen oder eine Online-Kontrolle mittels einer auf den Spritzstrahl gerichteten ITG-Kamera und einen HSP-Kopf eines Messkörpers.

Gemessen werden soll durch die Online-Kontrolle und Steuerung günstigerweise die Partikelgeschwindigkeit in der Spritzflamme, etwa durch ein Laser-Doppler-Anemometer anhand eines von einem Lasergerät ausgeschiedenen Strahles, der durch eine Sendeoptik in zwei Teilstrahlen zerlegt wird.

Nach einem anderen Merkmal der Erfindung wird durch die Online-Kontrolle und Steuerung die Partikeltemperatur in der Spritzflamme mittels eines Hochgeschwindigkeits-Pyrometers beobachtet. Dies erfolgt etwa mittels Infrarot-Thermographie.

Auch hat es sich als günstig erwiesen, durch die Online-Kontrolle und Steuerung die Gasmenge zu messen, etwa eine Plasmagasmenge.

Dank der Online-Kontrolle und Steuerung ist man auch in der Lage, eine gemessene Strom-Spannungscharakteristik auszuwerten oder eine der Spritzflamme zugeführte Pulvermenge zu messen.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Zeichnung; diese zeigt jeweils schematisch in

- Fig. 1: ein Online-Steuer- und Kontroll-System für eine Plasmaanlage;
- Fig. 2: eine Anlage zur Infrarot-Thermographie (ITG) und zur Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie (HSP = High Speed Pyrometry) beim thermischen Spritzen;
- Fig. 3: ein Schema zur Infrarot-Thermographie (ITG);
- Fig. 4, 5: jeweils eine Anlage zur Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie (HSP);
- Fig. 6: eine Ausgestaltung eines Laser-Doppler-Anemometer (LDA);
- Fig. 7: eine Skizze zur Partikelform-Messung im Fluge (PSI = Particle Shape Imaging);
- Fig. 8: eine Partikeltemperatur-Messung im Fluge (PTM = Particle Temperature Measurement);
- Fig. 9: eine Skizze zur Messung von Partikeltemperatur und -geschwindigkeit.

Zum Aufbringen von Verschleiss- und/oder Korrosionsschichten sind alle thermischen Spritzverfahren -- wie das autogene Flamspritzen, das Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen (HVOF), das Plasmaspritzen unter Luft (APS), das sog. Shroud-Plasmaspritzen (SPS), Plasmaspritzen im Vakuum (LPPS), High-Power-Plasmaspritzen (HPPS), autogenes oder Lichtbogen-Drahtspritzen

-- einsetzbar. Die Online-Kontrolle und Steuerung erfolgt mittels einer Kombination aus verschiedenen Verfahren, die es erlauben, die Temperatur des Partikels bzw. den Aufschmelzgrad, die Partikelgröße, die Geschwindigkeit, den Aufprall desselben auf dem Substrat sowie die Erwärmung der Schicht und des Substrats während des Spritzvorgangs zu messen. Die Messsignale werden dann dem Computer des Steuerungsteils der thermischen Spritzanlage zugeleitet, um die Flammenparameter und die Leistung den gemessenen Werten anpassen zu können.

Ein in Fig. 1 dargestelltes Online-Steuer- und Kontrollsystem für die Flamme bzw. den Spritzstrahl 10 einer bei 12 angedeuteten Spritzpistole od.dgl. Spritzvorrichtung 12 mit deren Brennerdüse 14 vorgeordneter Pulverzuführung 16 -- weist über den Spritzstrahl 10 eine ITG-Kamera 18 -- also eine Infrarot-Thermographie-Kamera -- sowie ein Laser-Doppler-Anemometer (LDA - Detektor) 20 für einen unterhalb des Spritzstrahls 10 erkennbaren LDA-Laser 22 auf; neben diesem ist ein HSP-Kopf 24 -- HSP = high speed pyrometry -- zu erkennen, der mit einem spulenähnlichen Messkörper 26 verbunden ist.

Zum Messen von Substrattemperatur T_s und Beschichtungstemperatur T_c mittels der Infrarot-Thermographie liegt nach Fig. 3 ein -- mit einer Beschichtung 32 zu versehenes -- Substrat 30 im Aufnahmebereich einer ITG-Kamera 18. Von dieser geht ein Glasfaserkabel 36 aus, das zu einer bei 42 angedeuteten Video-PC-Karte -- 500 KHz -- führt. An diese ist ein Rechner 46 mit Monitor 48 angeschlossen, dem hier ein Temperaturaufnahmegerät 50 zugeordnet ist.

In Fig. 4 ist zum Messen der Kühlrate bzw. der Beschichtungstemperatur T_c mittels Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie (HSP) der Beschichtung 32 des Substrates 30 der HSP-Kopf 24 zugeschaltet, der über einen AD-Konverter 52 an einen -- Speicherelement 44 und Monitor 48 aufweisenden -- Rechner 46 angeschlossen ist. Ein Hochgeschwindigkeitspyrometer mit HSP-Kopf 24, AD-Konverter 52 sowie mit einem Rechner 46, der ein Benutzermenue 54, ein Kontrollmenue 56 und Graphiksoftware 58 enthält, kann man Fig. 5 entnehmen.

Mit dem Verfahren der sog. Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) kann bei geringem Zeit- und Arbeitsaufwand eine Optimierung der Spritzparameter erreicht werden. Bei der bevorzugten Zweistrahltechnik wird der Strahl 60 eines bei 62 angedeuteten Argon-Ionenlasers ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$, $P = 150 \text{ mW}$) durch eine Sendeoptik 64 in zwei Teilstrahlen 60_a , 60_b gleicher Intensität zerlegt. Beide Teilstrahlen 60_a , 60_b werden in ein ortsfestes Meßvolumen 66 fokussiert. Sie schneiden sich dort unter einem definierten Winkel so, dass ein streifenförmig intensitätsmoduliertes Interferenzmuster entsteht. Ein Partikel des Spritzstrahls 10, das dieses Streifenmuster durchfliegt, erzeugt ein zeitlich periodisch veränderliches Streulichtsignal 68 für eine Empfangsoptik mit Photodetektor 70. Die Modulationsfrequenz des Streulichtsignals 68 ist proportional zur Geschwindigkeitskomponente des Teilchens senkrecht zum Interferenzstreifensystem. Die Häufigkeit der LDA-Streulichtsignale ist ein Maß für die lokale Dichte der Partikel im Plasmaspritzstrahl 10. Durch Abscannen des Strahls ist eine orts aufgelöste Messung relevanter Partikelparameter möglich. Hieraus können Ergebnisse wie Geschwindigkeitsverteilung, Trajektorien und Verweilzeiten der Partikel gewonnen werden.

Da eine individuelle Bestimmung von Größe und Form eines Spritzpartikels mit LDA nicht durchführbar ist, wird gemäß Fig. 7 das Particle-Shape-Imaging (PSI) eingesetzt, ein bildgebendes Verfahren zur orts aufgelösten Bestimmung von Größe und Form einzelner Pulverpartikel in Plasmaspritzstrahlen 10. Das Messprinzip beruht auf einer telemikroskopischen Abbildung der Schatten der Partikel, die Messmethode weist als Vorteile eine hohe Lichtstärke im Vergleich zu Streulichtverfahren und gleichzeitig eine Reduktion auf die gewünschte Bildinformation auf. Ähnlich wie bei der Laser-Doppler-Anemometrie wird der Strahl 60 eines Nd-YAG Dauerstrichlasers 60_a ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ mW}$) an einem Strahlteiler 72 mit Spiegeln 74 in zwei gleichintensive Teilstrahlen 60_a , 60_b aufgespalten, die mittels der Spiegel 74 in der Gegenstandsebene E des Fernmikroskopieobjektivs eines Fernmikroskops 76 gekreuzt werden. Dessen Verwendung erlaubt die Einhaltung eines Sicherheitsabstands von 600 mm zum Messobjekt. Bei einem Abbildungsmaßstab 1 : 10 wird noch eine optische Auflösung von $2,7 \text{ } \mu\text{m}$ erreicht. Das Bildaufnahme-system besteht aus einer CCD-Kamera 78 mit einem vorgeschalteten Micro-Channel-Plate (MCP)-Bildverstärker einer minimalen Belichtungszeit von 5 ns.

Die geometrische Abmessung des 512 x 512 Pixel CCD-Chips und der Tiefenschärfebereich des Objektivs ergeben ein Messvolumen von $410 \times 410 \times 940 \mu\text{m}^3$.

Für den Fall, dass sich ein Partikel im Messvolumen exakt in der Gegenstandsebene E befindet, werden von beiden Strahlen 64, 64_a Teilschatten generiert, die sich bei der Abbildung auf den CCD-Chip vollständig decken und damit einen Vollschatten bilden. Proportional zum Abstand der Partikel von der Gegenstandsebene E wandern die Teilschatten in der Bildebene auseinander und der Vollschattenbereich nimmt ab. Mit diesem Effekt kann die Lage eines Teilchens relativ zur Gegenstandsebene E bestimmt werden. Fläche und Kontur des Schattenbildes geben Aufschluss über Größe und Form des Teilchens. Das ebenfalls abgebildete LDA-Interferenzstreifenmuster liefert dabei den Größenmaßstab. Mit der minimalen Belichtungszeit der MCP-CCD-Kamera von 5 ns ergibt sich ein Wert von 500m/s als maximale Partikelgeschwindigkeit, bei der die Bewegungsunschärfe das optische Auflösungsvermögen nicht übersteigt.

Beim Verfahren der sog. In-flight-Partikeldiagnose -- wozu auf Fig. 8 verwiesen sei -- kann man unabhängig vom Spritzverfahren je Sekunde bis zu 200 einzelne Partikel in jedem Punkt eines Spritzstrahls simultan auf ihre Oberflächentemperatur, Geschwindigkeit und Größe hin vermessen. Eine nicht widergegebene Verfahrenseinheit ermöglicht zusätzlich das Abrastern einer Ebene senkrecht zum Spritzstrahl 10, so dass die Verteilung der Partikel im Spritzstrahl 10 genau ermittelt werden kann. Die Temperaturbestimmung erfolgt mittels Zweiwellenlängenpyrometrie bei $995 \pm 25 \mu\text{m}$ und $787 \pm 25 \mu\text{m}$. Die Partikel werden dabei als graue Strahler behandelt, so dass die Kenntnis des exakten Emissionsgrads für die Temperaturmessung nicht notwendig ist. Das System umfasst das Abbilden einer Zweischlitzmaske 80 mit $25 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ -- an einem Messkopf 82 -- in einem Brennpunkt in etwa 90 mm Abstand mit hoher Tiefenschärfe. So entsteht ein Messvolumen, das entsprechend der graphischen Darstellung über Fig. 10 durch zwei sichtbare und einen dazwischenliegenden Schattenbereich charakterisiert wird. Das Messvolumen beträgt etwa $170 \times 250 \times 2000 \mu\text{m}^3$. Die Eigenstrahlung einzelner Partikel, die dieses Messvolumen durchfliegen, wird über zwei IR-Detektoren

mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen aufgenommen. Durch die zwei Teilmessvolumina entstehen zwei Temperaturspitzen in Folge. Der zeitliche Abstand der beiden Peaks ist ein Maß für die Geschwindigkeit des Partikels. Das Prinzip entspricht dem der Lichtschranke.

Diese Vorgehensweise ermöglicht die Bestimmung von Partikeloberflächentemperaturen zwischen 1.350°C und 4000°C. Die messbare Partikelgröße hängt im wesentlichen von der Temperatur der Partikel ab. Sie ist nach unten auf etwa 10 µm sowie nach oben auf etwa 300 µm begrenzt und wird durch die vom Partikel abgestrahlte absolute Energie bestimmt, die proportional zum Quadrat des Durchmessers ist. Der messbare Geschwindigkeitsbereich beträgt 30m/s - 1500 m/s.

Die Darstellung der Fig. 9 schließt an jene in Fig. 1 an und verdeutlicht das Messen der Partikeltemperatur und der Geschwindigkeit mittels eines HSP-Kopfes 24.

Die Vorgehensweise wird durch einige Anwendungsbeispiele weitergehend erörtert:

BEISPIEL 1

Eine Gussform für Aluminiumguss soll mit einer Schicht versehen werden, durch die ein Anbacken und Haften in der Form vermieden wird.

Für die Versuche wurde eine 0,2 bis 0,5 mm dicke Beschichtung einer Werkstoffzusammensetzung von

95,5 Gew.-%	Magnetit (Fe_3O_4)
4,5 Gew.-%	Eisenoxid (Fe_2O_3)

ausgewählt; diese soll bei Aluminium und dessen Legierungen das Haften und Anbacken verhindern. Weitere Eigenschaften des Spritzpulvers waren

Korngröße	>	5 μm
	<	45 μm

bei einer Korngröße des Ausgangsmaterials > 1,5 μm .

Der Kornaufbau der runden Körner wurde durch Agglomeration mittels Sprühtrocknens hergestellt.

Das Auftragen erfolgte durch Plasmaspritzen unter Luft (APS) mit einer Leistung von 60 KW und Argon/Wasserstoff-Plasma, welches mit einer Online-Steuereinheit nach Fig. 1 versehen war; die Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur werden dort während des Fluges gemessen, um den Plasmaspritzstrahl so zu steuern, dass der notwendige Aufschmelzgrad des Partikels erreicht wird.

Die zu beschichtende Formfläche wurde mit CO_2 zwangsgekühlt mit dem Ziel, die Oxidation beim Partikelaufprall so gering wie möglich zu halten.

Die so durch thermisches Spritzen hergestellte Schicht wurde anschließend geschliffen und in einer Aluminiumgießerei getestet. Dabei wurde festgestellt, dass ein Anbacken und Haften an der Form unterbunden ist sowie das aufwendige Besprühen der Form mit einem Formtrennmittel unterbleiben kann.

Beispiel 2

Auf die Transportrolle einer Papierherstellungsmaschine soll eine etwa zwischen 1,0 bis 2,0 mm dicke Schutzschicht gegen Verschleiss und Korrosion in wässrigen Lösungen aufgebracht werden. Diese Schutzschicht muss wegen des Arbeitens in wässriger Lösung eine hohe Dichte (mind. 99 % der theoretischen Dichte) aufweisen. Als Spritzwerkstoff wurde ein Fülldraht folgender Zusammensetzung eingesetzt:

Füllung:	Magnetit (Fe_3O_4)
Mantel:	NiCr 80/20 mit etwa 30 Gew.-% des Fülldrahtes.

Die Korngröße des Ausgangswerkstoffes für die Füllung betrug $> 1,0 \mu\text{m}$.

Zum Aufspritzen der Schutzschicht wurde eine mit einem Online-Steuer- und Kontroll-System ausgerüstete Lichtbogenspritzanlage zum Verarbeiten von Fülldraht eingesetzt, als Steuersystem eine Kombination der zwei in Fig. 1 und 3 dargestellten Systeme. Die Zwangskühlung erfolge mit CO_2 und Luft.

Nach dem Beschichten wurde die 200 cm lange Rolle auf eine Oberflächen-güte von $\text{Ra } 0,4 \mu\text{m}$ geschliffen. Bei der Kontrolle der Oberfläche mit einer Binokularlupe einer Vergrößerung von $x = 20$ konnten keine Fehler in der Schicht festgestellt werden.

Nach einem Testlauf von sechs Monaten wurde die in der Papiermaschine eingesetzte Transportrolle zusammen mit einer verchromten Rolle ausgebaut, und die Oberflächen wurden untersucht. Bei dieser Untersuchung wurde festgestellt, dass an der für den Test durch Plasmaspritzen beschichteten Transportrolle keine Fehler oder Angriffe durch Korrosion oder Verschleiss gefunden werden konnten. Die verchromte Vergleichsrolle zeigte den für diese Laufzeit bekannten Angriff.

Beispiel 3

Für die Kolbenringe von Verbrennungsmotoren werden bei der Entwicklung ständig Verbesserungen in den Beschichtungen verlangt. Nach mehreren Überlegungen sollten nun Versuche mit einer reinen Magnetit-Beschichtung durchgeführt werden. Das Problem einer solchen Beschichtung aus reinem Magnetit (Fe_3O_4) besteht in der unerwünschten Möglichkeit, dass das Magnetit beim Spritzvorgang zu Fe_2O_3 aufoxidiert werden könnte, was zu einem Verlust der angestrebten guten Eigenschaften führen würde.

Als Spritzwerkstoff wurde reines Magnetit verwendet. Die Korngröße des Spritzpulvers war:

< 37 μm
> 5 μm ,

die Korngröße des Ausgangsmaterial

< 0,5 μm .

Das Spritzpulver runder Kornform wurde durch Agglomeration beim Sprühtrocknen hergestellt.

Zum Aufbringen der Beschichtung wurde eine mit einem Gas-Shroud und einer Online-Steuereinheit ausgestattete Plasma-Anlage für das Plasmaspritzen unter Luft (APS) mit einer Leistung von 80 KW eingesetzt. Die konstant zu haltenden Parameter zur Steuerung der Plasmaanlage waren:

- Partikelgeschwindigkeit;
- Partikeltemperatur;
- Substrattemperatur;
- Aufschmelzen des Partikels.

Als Zwangskühlung für das Substrat und die Schicht während des Spritzvorgangs wurde CO_2 verwendet. Der zum Schutz gegen die Oxidation angewendete Shroud wurde mit Reinstargon betrieben.

Die nach diesem Verfahren mit reinem Magnetit beschichteten Kolbenringe zeigten bei der Kontrolle eine hohe Qualität und wiesen beim Dauerlauf test in Motoren gute Resultate auf.

Beispiel 4

Eine Taucheinrichtung für ein bei 500°C arbeitendes Salzbad zum Wärmebehandeln von kleineren Teilen weist nach ungefähr einer Woche Betriebszeit eine hohe Korrosion auf.

Es sollte nun versucht werden, durch das Auftragen einer Magnetit/Karbid-Schutzschicht den Verschleiss und die Korrosion zu vermeiden. Als Werkstoff wurde ein Gemisch eingesetzt aus:

75 Gew.-% Magnetit,
25 Gew.-% Chromkarbid.

Das thermische Spritzverfahren zum Aufbringen der Schicht einer Dicke von 80 µm war ein Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF), bei welchem die Steuerung online erfolgte. Nach dem Aufspritzen wurde die Schicht poliert.

Die Standzeit der so aufgetragenen Schicht betrug unter den gleichen Konditionen zwei Wochen.

Beispiel 5

Ein Hydraulikzylinder für den untertägigen Bergbau einer Länge von 1000 mm und eines Durchmessers von 200 mm sollte mit einer Schutzschicht gegen Korrosion und Verschleiß versehen werden. Bislang war als Schutzschicht eine galvanisch aufgetragene Hartchromschicht verwendet worden, die allerdings durch Auftreten von Haarrissen in der Schicht eine Standzeit von höchstens zwei Monaten aufwies.

Nun wurde eine Schutzschicht der Zusammensetzung

70 Gew.-% Fe_3O_4 (Magnetit),
30 Gew.-% Cr_2O_3 (Chromoxid)

gewählt, wobei die Korngröße des agglomerierten Spritzwerkstoffes

> 5 µm,
< 37 µm

betrug.

Zum Aufbringen der Schutzschicht einer Schichtdicke zwischen 1,0 bis 1,5 mm wurde eine HPPS (High Power Plasma)-Anlage mit einer Leistung von 200 KW verwendet, die zum Einhalten der genauen Spritzparameter bzw. der Vermeidung von Oxidation mit einer Online-Steuerung versehen war.

Die so hergestellte Schutzschicht wurde nach einer Zeit von zwei Monaten kontrolliert, und es wurde festgestellt, dass die Oberfläche der Schicht keine Angriffe durch Korrosion oder Verschleiss aufwies. Die Lebensdauer der Schicht betrug neun Monate.

Beispiel 6

Der Kolben einer Vakuumpumpe mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Länge von 500 mm sollte mit einer Verschleiß- und Korrosionsschutzschicht versehen werden. Als Werkstoff wurde ein agglomeriertes Spritzpulver mit der Zusammensetzung:

80 Gew.-%	Fe_3O_4
20 Gew.-%	Ni_3Al

und einer

Korngröße

>	5 μm
<	45 μm

verwendet.

Zum Beschichten wurde eine LPPS-Anlage mit einer Leistung von 40 KW eingesetzt, die mit einer Online-Steuerung versehen war.

Beim späteren Einsatz zeigte die so hergestellte Beschichtung sehr gute Resultate im Vergleich zu üblichen normalen Kolben.

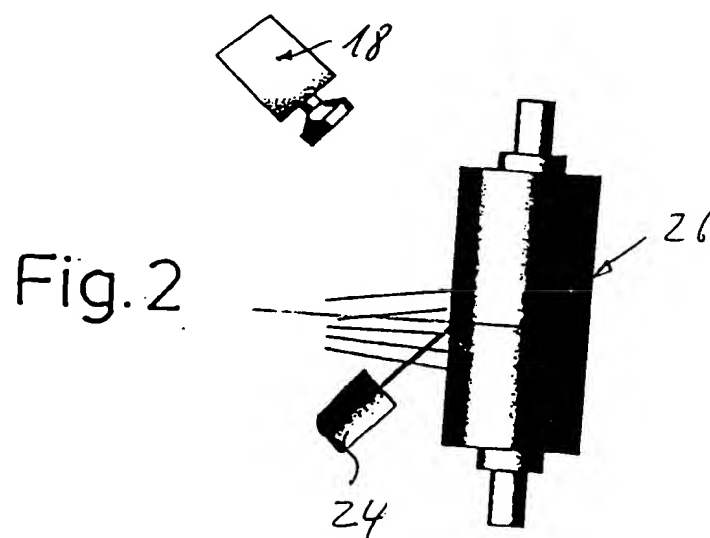
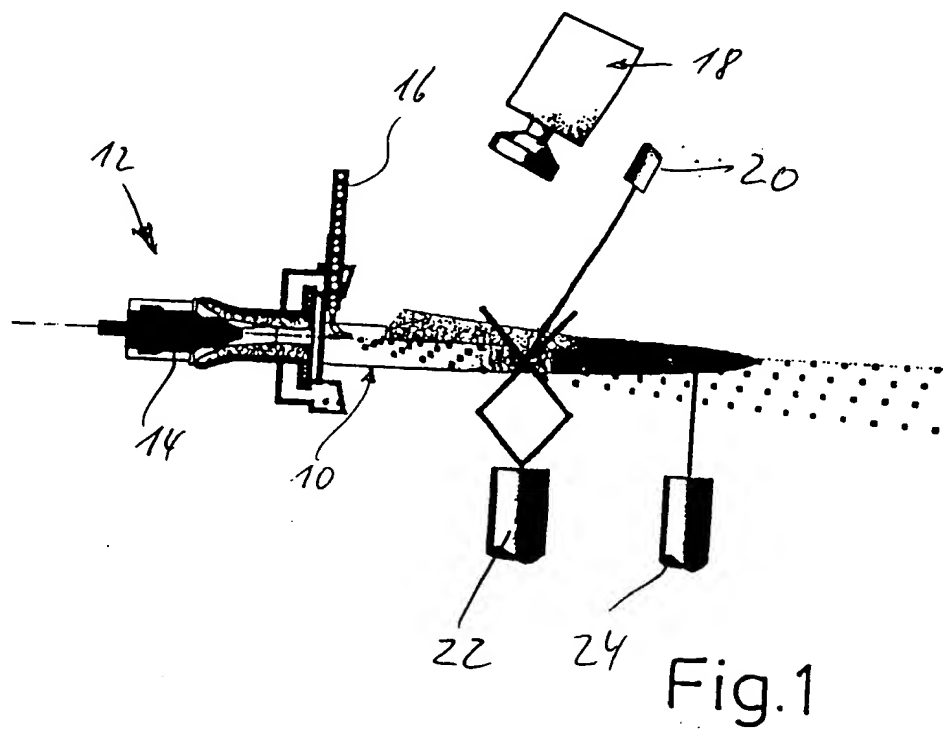
PATENTANSPRÜCHE

1. Werkstoff zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht auf einem Substrat durch thermisches Spritzen, der zumindest 20 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, Magneteisenstein (Fe_3O_4 und/oder FeFe_2O_4) aufweist.
2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er aus reinem Magnetit besteht.
3. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Magnetit und wenigstens einem weiteren metallischen Werkstoff besteht.
4. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Magnetit und wenigstens einer intermetallischen Verbindung besteht.
5. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Zusatz aus Karbid/en oder Nitrid/en oder Silizid/en oder Borid/en oder Oxid/en.
6. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch den Zusatz einer Mischung aus Metallen, intermetallischen Verbindungen, Karbiden, Nitriden, Siliziden, Boriden und/oder Oxiden.
7. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 3, gekennzeichnet durch Magnetit und einen Zusatz von bis zu 50 Gew.%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.% Cr, CrNi, oder einen ferritischen Stahl.
8. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Magnetit und Karbiden von W, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, V besteht.
9. Werkstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Magnetit mit einem Zusatz von bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.%, Wolfram- und/oder Chromkarbiden besteht.

10. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 5 gekennzeichnet durch eine Mischung von Magnetit und Chromoxid.
11. Werkstoff nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch einen Anteil des Chromoxids zwischen 1 und 40 Gew.% vorzugsweise zwischen 5 und 30 Gew.% liegt.
12. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch eine Korngrösse des pulverförmigen Spritzwerkstoffs von 0,05 bis 150 μm , vorzugsweise 0,1 bis 120 μm .
13. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12 gekennzeichnet durch einen Fülldraht als drahtförmigen Spritzwerkstoff, dessen Füllung aus Magnetit und dessen Mantel aus einer Legierung besteht.
14. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulverkorn mit guten Fließeigenschaften.
15. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch mittels eines Agglomerationsverfahren hergestelltes entmischungssicheres Pulverkorn.
16. Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht auf einem Substrat durch thermisches Spritzen, unter Verwendung eines Werkstoffes auf Eisenoxidbasis nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der Schicht aus dem Werkstoff durch ein Online-Kontroll- und Steuersystem überwacht wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, gekennzeichnet durch ein online gesteuertes Flamspritzverfahren, insbesondere ein Hochgeschwindigkeits-Flamspritzverfahren, als Beschichtungsverfahren.

18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, gekennzeichnet durch ein online gesteuertes Plasmaspritzverfahren, insbesondere durch Plasmaspritzen in der Luft oder im Vakuum, ein Hochleistungs-Plasmaspritzverfahren (HPPS), ein Shroud-Plasmaspritzverfahren (SPS), als Beschichtungsverfahren.
19. Verfahren nach Anspruch 16, gekennzeichnet durch ein online gesteuertes Drahtflammspritzverfahren oder ein online gesteuertes Lichtbogendrahtspritzverfahren als Beschichtungsverfahren.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung mittels einer auf den Spritzstrahl (10) gerichteten ITG-Kamera (18), einen LDA-Detektor (20) mit LDA-Laser (22) sowie einen HSP-Kopf (24) (Fig. 1).
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung durch das Messen der Partikelgeschwindigkeit in der Spritzflamme.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19 oder 21, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung mittels des Messens der Partikelgeschwindigkeit in der Spritzflamme durch ein Laser-Doppler-Anemometer anhand eines von einem Lasergerät (62) ausgeschiedenen Strahles (60), der durch eine Sendeoptik (64) in zwei Teilstrahlen (60_a, 60_b) zerlegt wird (Fig. 6).
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung durch das Messen der Partikeltemperatur in der Spritzflamme mittels eines Hochgeschwindigkeits-Pyrometers.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19 oder 23, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der die Partikeltemperatur in der Spritzflamme mittels Infrarot-Thermographie gemessen wird (Fig. 3).

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der die gemessene Gasmenge analysiert wird.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19 oder 25, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der eine gemessene Plasmagasmenge analysiert wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der eine gemessene Strom-Spannungscharakteristik ausgewertet wird.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der eine der Spritzflamme zugeführte Pulvermenge gemessen wird.



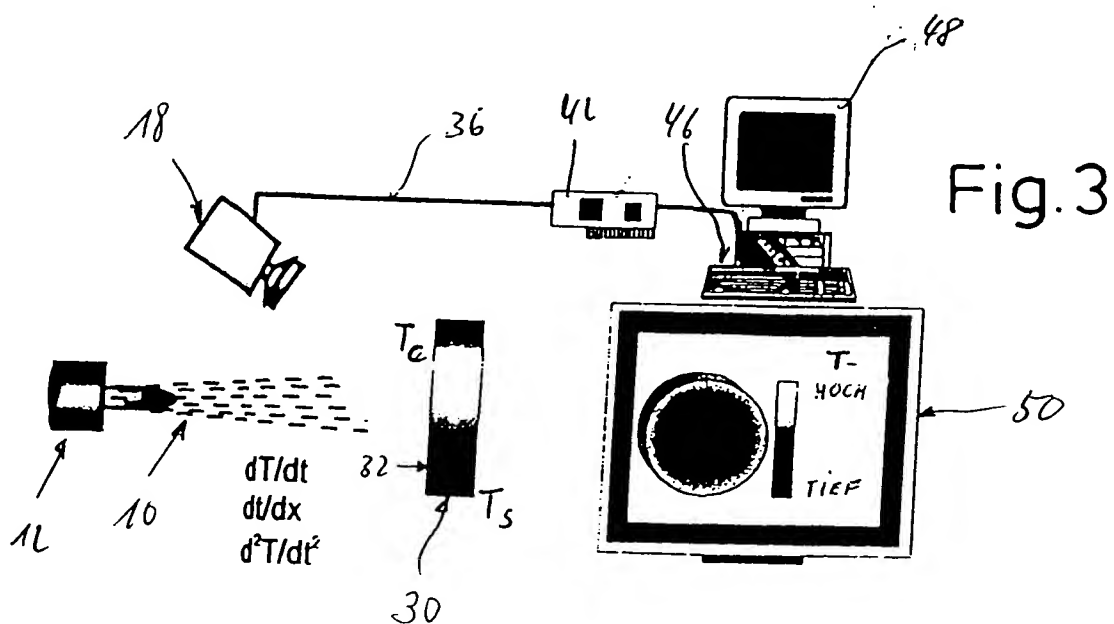
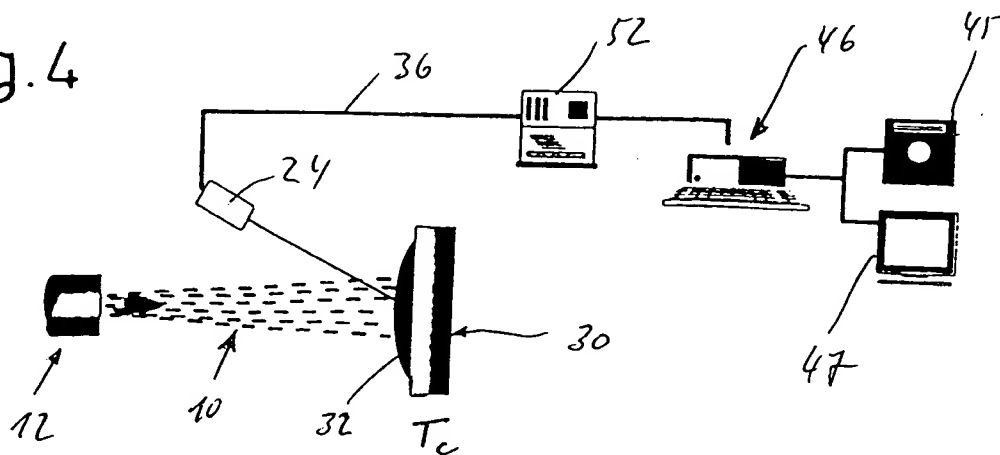
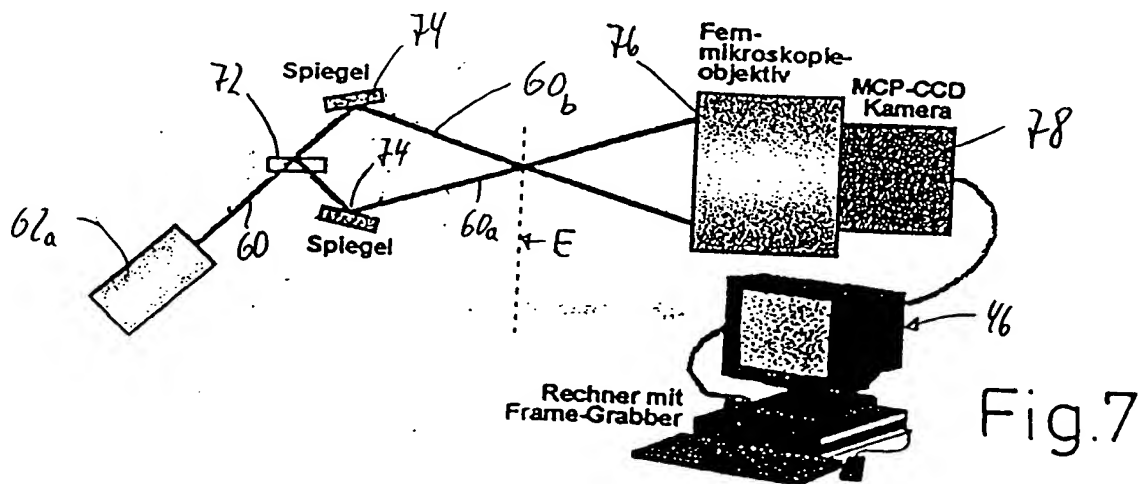
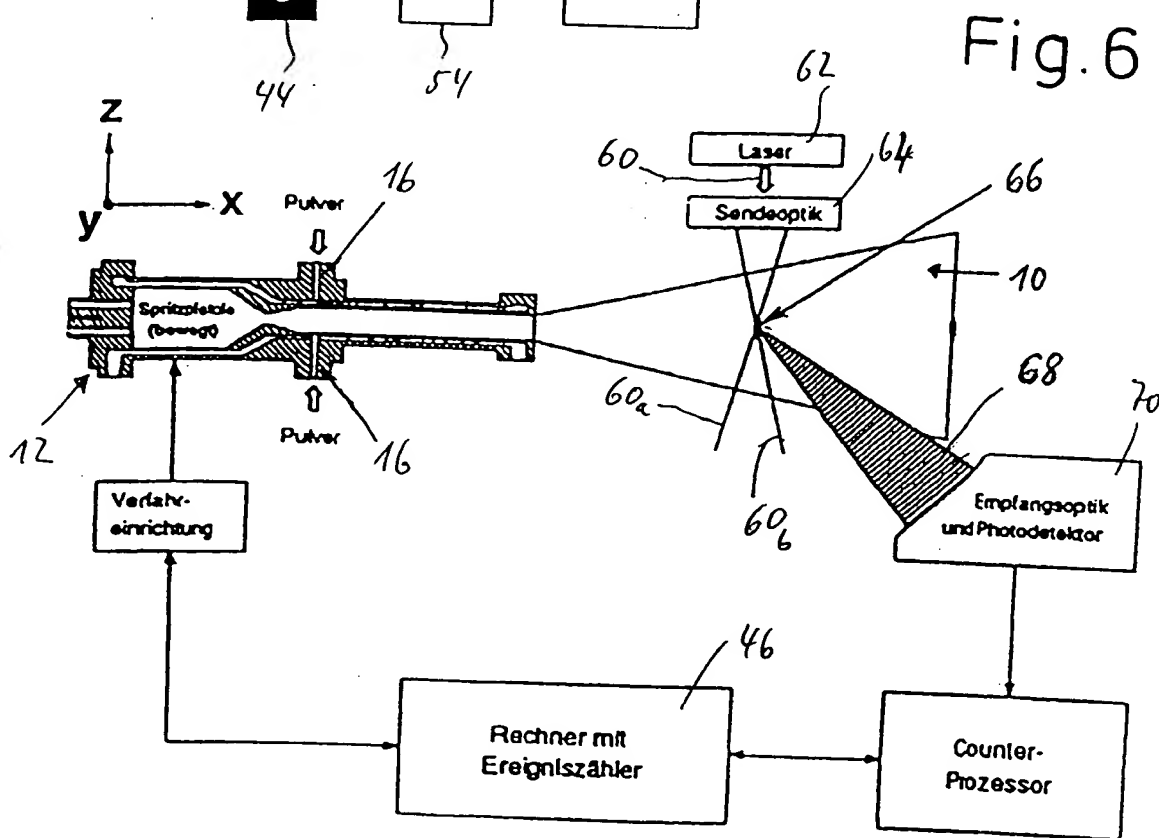
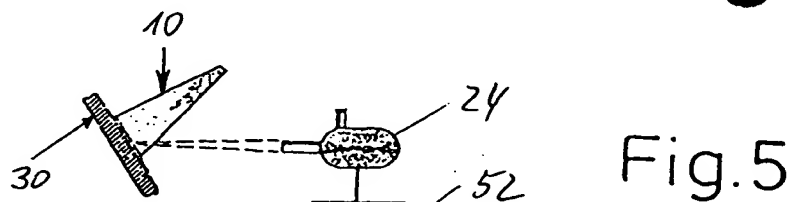


Fig. 4





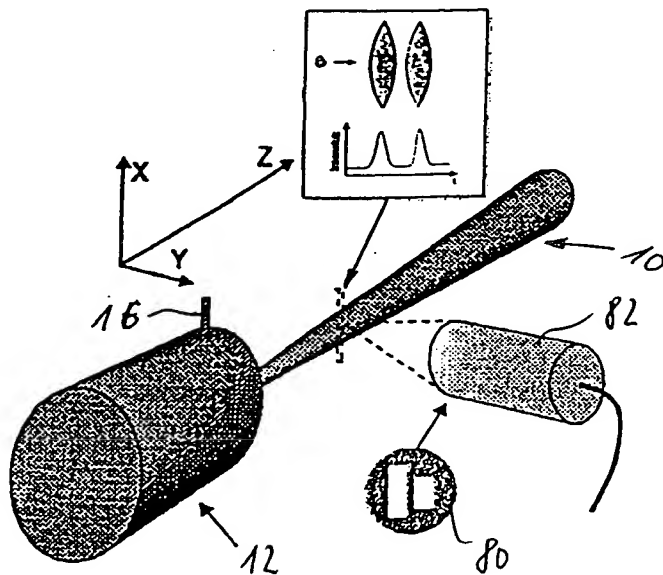


Fig. 8

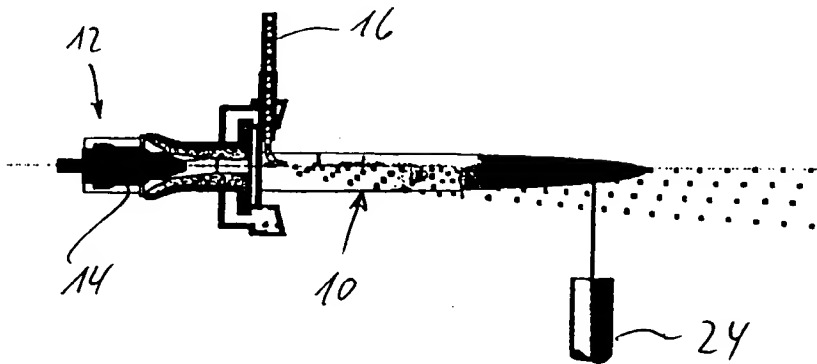


Fig. 9



2
2
2